(19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2004年3月4日(04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/019667 A1

(51) 国際特許分類7:

H05K 3/28, 3/34

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/010569

(22) 国際出願日:

2003年8月21日(21.08.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

JР 特願2002-242509 2002年8月22日(22.08.2002) 特願2003-23602 2003年1月31日(31.01.2003) Љ

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): JSR株 式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東 京都 中央区 築地五丁目 6 番 1 0 号 Tokyo (JP).

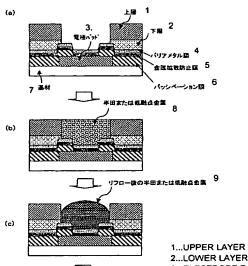
(72) 発明者; および

- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 克 (OHTA, Masaru) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都 中央区 築 地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 猪俣 克巳 (INOMATA, Katsumi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都 中央区 築地五丁目 6番 1 0号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 岩永 伸一郎 (IWANAGA, Shinichiro) [JP/JP]; 〒 104-8410 東京都 中央区 築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI,Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号五反 田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK. DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,

/続葉有/

(54) Title: METHOD FOR FORMING BUMP ON ELECTRODE PAD WITH USE OF DOUBLE-LAYERED FILM

(54) 発明の名称: 二層積層膜を用いた電極パッド上へのパンプ形成方法



- 1...UPPER LAYER
- 3...ELECTRODE PAD 4...BARRIER METAL FILM
- 5...METAL DIFFUSION-PREVENTING FILM
- 6...PASSIVATION FILM
- 7...BASE
- 8...SOLDER OR LOW-MELTING METAL
- 9...SOLDER OR LOW-MELTING METAL AFTER REFLOW

(57) Abstract: A method for forming a bump on an electrode pad characterized in that at least the following steps (a)-(d) are conducted on a wiring substrate which is composed of a base and a plurality of electrode pads: (a) a step wherein a double-layered film composed of a lower layer made of an alkali-soluble, radiation-nonsensitive

NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

-- 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

resin composition and an upper layer made of a negative, radiation-sensitive resin composition is formed on the wiring substrate, and then an aperture pattern is formed in a corresponding position of the electrode pad; (b) a step wherein a low-melting metal is introduced into the aperture pattern; (c) a step wherein the low-melting metal is reflowed by conducting a press or a heat treatment so as to from a bump, and (d) a step wherein the double-layered film is removed from the substrate. By using the double-layered film having different characteristics, the high-resolution property and the easy-release property become compatible.

(57) 要約:

本発明の電極パッド上へのバンプ形成方法は、基材と、複数の電極パッドと からなる配線基板上に、少なくとも下記(a)~(d)の工程;

- (a) 配線基板上に、下層がアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層がネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成した後、 電極パッドの対応位置に開口パターンを形成する工程、
- (b) 前記開口パターン内に低融点金属を導入する工程、
- (c) プレスあるいは加熱処理することで前記低融点金属をリフローしてバン プを形成する工程、および
- (d) 前記二層積層膜を基板から剥離・除去する工程 を行うことを特徴とする。このように特性の異なる二層積層膜を用いることで、 高解像性と易剥離性の両立が可能となる。

10/587897

明細書

二層積層膜を用いた電極パッド上へのバンプ形成方法

5 技術分野

本発明は、多層プリント配線基板にICチップを実装する際に使用される半 田バンプ等の低融点金属バンプの形成方法に関する。

背景技術

20

I Cチップ等を実装するために半田バンプ等の低融点金属バンプを形成する には、I Cチップ側に形成する場合、また多層プリント配線基板側に形成する 場合がある。

I Cチップ側にバンプを形成する例として、B G A (Ball Grid Array) があるが、これは一般的には I Cチップがパッケージ基板に既に搭載された形態の ものを指している。

最近の高密度化実装の一形態にWL-CSP(ウェハーレベルーチップサイズパッケージ)と呼ばれる技術がある。このWL-CSPは、1枚のウェハーにICチップの回路を複数形成した後に、ウェハーの状態で、一括して電極形成、パッケージング、さらにはバーンインテストまで実施した後に、ICチップをパッケージとして切り分ける技術である。

WL-CSPにおいて一括して電極形成を行う技術としては、電解メッキ法、 金属ペーストを埋め込んだ後リフローする方法、金属ボールを載置した後リフローする方法が挙げられる。

I Cチップの高集積化に伴い、I Cチップのバンプは、高密度化および小型

20

化が進んでいる。上記WL-CSPによる実装技術において、接続の信頼性、加工コストダウンの両立が可能な半田バンプの検討および実用化がすすんできている。具体的には、液状のポジ/ネガ型レジストあるいはドライフィルムを50μm以上の膜厚で形成し、次いでパターニングし、これをマスク材として電解メッキする方法等である。

一方、多層プリント配線基板側に半田バンプを形成する場合、これら半田バンプを互いに融着させないため、配線基板上にソルダーレジスト層を施こす。このソルダーレジスト層には、電極パッドの対応位置に開口部を設けてある。ソルダーレジスト層に半田バンプを形成する際には、半田ペーストのマスク印 刷が行われる。マスク印刷に用いられるマスクには、ソルダーレジスト層開口部の対応位置にパターン(開口パターン)を配置させてある。マスク印刷を行う際は、このマスクを、マスクパターンとソルダーレジスト層開口部とを対応させて載置させる。そして、このマスクを介して、半田ペーストを電極パッド上のソルダーレジスト層開口部に印刷する。その後、半田ペーストをリフローして、電極パッドに半田バンプを形成させる。

ソルダーレジスト上にさらに剥離可能なソルダーダムレジスト (特開平10-350230号公報)、さらには前記ソルダーレジスト上にさらにドライフィルムをラミネートし、電極パッドの対応位置に開口部を設け、半田ペーストを供給し、リフロー後、ドライフィルムを剥離する方法 (特開2000-208911号公報) 等により、半田パンプの狭ピッチ化に対応する検討がなされている。

上述のバンプ形成プロセスにおいて、ポジ型レジストを使用した場合、一般に剥離は容易であるが、開口パターンの形状制御が困難であり、バンプサイズの均一性に問題が生じやすい。

これに対してネガ型レジストを使用した場合、パターン形状の制御は比較的容易であるが、光架橋型であるため、剥離は一般に困難である。特にペーストを埋め込んだ後にリフローすることによって半田バンプを形成する場合には、リフロー時の熱によりネガ型レジストの架橋反応がさらに進行するため、基板からのレジストの剥離はさらに困難となる。

レジスト膜の剥離は、水酸化ナトリウムあるいは炭酸ナトリウム水溶液を用いたスプレー剥離が一般的であるが、ドライフィルム状または液状のネガ型レジストを使用する場合は、高極性溶剤に有機アルカリを添加した剥離液によるディップ剥離が用いられるようになってきた。前者の方法は、安価ではあるがバンプが密集した部分で剥離残りが生じやすく、バンプが劣化する場合があるなどの問題が発生しやすく、後者の方法では、剥離液自体が高価であること、一定剥離液量あたりの剥離処理枚数を上げるために有機アルカリ濃度を上げたり、剥離液の温度を上げたりすると、バンプの金属表面が劣化したり、下地の基板表面が腐食するなどの問題点があった。

15

20

10

5

発明の開示

本発明は、上記した問題点を解決するため、図1 (a) あるいは図5 (a) に示すように配線基板上に、下層がアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層がネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成した後、一度の露光/現像操作により、電極パッドに対応する位置にバンプ形成用の開口パターンを形成する。

また本発明では特性の異なる二層積層膜を用いることで、高解像性と易剥離性の両立が可能となる。すなわち、下層としてフェノール性水酸基を有する化合物を用いることにより、下記のような効果が達成される。

15

20

- (1) 下層に適当なアルカリ現像性を付与し、露光/現像操作で一度にパター ニングが可能となる。
- (2)下層の樹脂組成物が有するフェノール性水酸基が光ラジカルを失活させる効果により、上下層の界面、さらには上下層のインターミキシングが進んだ場合においても、下層と基板の界面での硬化反応を抑制し、二層積層膜の良好な剥離性を保持することが可能となる。

これにより、これまで剥離性が低くて適用が困難であったネガ型レジストを上層として使用することが可能となる。また上層としてネガ型レジストを用いることで、図1(b)あるいは図5(b)に示すようなバンプ形成用開口パターン内に低融点金属を導入する工程に必要なレジストパターンの機械的強度を確保することが可能となる。

また下層は剥離性に優れているため、ジメチルスルホキシドあるいはNーメ チルピロリドンなどの高極性有機溶剤単独でも剥離が可能となり、しかも架橋 反応の進んだ上層部分の剥離片は、これらの高極性有機溶剤に難溶であるため、 剥離片を沈降分離あるいは循環濾過により除去しやすいというメリットが生じ る。

また多段の浸漬槽を有する剥離設備を用いる場合には、一槽目で有機溶剤により大部分のネガ型レジスト膜の剥離を完了し、二槽目以降でアルカリ成分を含む剥離液により、下層の剥離残りを取る工程を選択することで、剥離液のアルカリ濃度を上げることなく、剥離処理能力をあげることができ、半田バンプおよび下地基板へのダメージを最小限に抑えることが可能となる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

15

20

図2は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

図3は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

図4は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

図5は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

図6は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

図7は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

図8は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

発明を実施するための最良の形態

10 以下、本発明のバンプ形成方法について図面を参照して説明する。

本発明の第一の実施形態による電極パッド上へのバンプ形成方法について、図2を用いてより詳細に説明する。本実施形態においては、配線基板が、基材としてシリコンウェハー203 と、その表面に設けられた複数の電極パッド 201とからなり、かつバンプ形成用開口部 220 内に低融点金属を導入する工程として、半田ペーストに代表される低融点金属ペーストを充填する方法が用いられている。なお、電極パッド 201 の両側面および該パットの両側端面上には、パッシベーション膜 202 が形成されている。

電極パッド 201 が半導体全面にエリア状に配置された半導体チップウェハーの断面構造を図 2 (a) に示す。シリコンウェハー203 の表面に電極パッド 201 が形成され、電極パッド 201 の表面が露出した状態で、配線基板の表面には、たとえば 1 μ m のパッシベーション膜 202 が覆われている。

図 2 (b) に示されるように、電極パッド 201 およびパッシベーション膜 202 の表面全体に、電極金属の金属拡散防止膜 204 をスパッタ法、蒸着法等で形成する。金属拡散防止膜 204 はNi, Cr, TiN, TaN, Ta, Nb, WN

15

のいずれかを用いて、たとえば 1 μ mの膜厚で形成する。この金属拡散防止膜 204 は単層膜であっても積層膜であってもよい。

- 図2(c)に示されるように、金属拡散防止膜 204 が形成された配線基板の表面全体に、たとえばTi、Ni、Pd、Cuなどのバリアメタル膜を、スパッタ装置、電子ビーム蒸着装置等を用いてそれぞれ数千オングストロームの膜厚で積層してバリアメタル層 205 を形成する。
- 図2(d)に示されるように、バリアメタル層205が形成された配線基板の表面に、下層206としてアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層207としてネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成する。

たとえば液状下層材を $2\sim 3~\mu$ mの膜厚で塗布して下層 206 を形成する。 さらに下層 206 上に、液状のネガ型レジストまたはドライフィルム状のネガ型レジストのいずれかを $5~0~\mu$ m以上の膜厚で塗布またはラミネートし、上層 207 を形成する。下層 206 と上層 207 とからなる二層積層膜に対し、マスクを介して放射線を照射した後現像して、電極パッド 201 上のバンプ形成用個所に対応する位置にバンプ形成用開口部 220 を形成する。

上述の方法を含めて二層積層膜の形成方法としては、

- ①下層が液状、上層が液状レジスト
- ②下層が液状、上層がドライフィルムレジスト
- 20 ③下層がドライフィルム、上層が液状レジスト
 - ④下層がドライフィルム、上層がドライフィルムレジスト
 - ⑤下層/上層の二層構造を有するドライフィルム

等の組み合わせが可能である。

図2 (e) に示されるように、上記バンプ形成用開口部 220 にスキージ 209

15

20

・ 等を使用して、たとえば半田ペーストのような低融点金属ペースト 208 を埋めこむ。

図2(f)および(g)に示されるように、金属ペーストを埋め込んだ配線 基板を窒素雰囲気中で加熱し、金属ペーストをリフローしてバンプ 210 を形成 する。

図2(h)に示されるように、積層膜を剥離する。このあと、電気的なテストを行い、ダイシングを行ってチップに分割し、フリップチップ実装を行う。本実施の形態では、低融点金属ペーストとして半田ペーストを例示したが、Sn, Pb, Ag, Bi, Zn, In, Sb, Cu, Bi, Ge等の金属が混合された混合金属を用いても良好な信頼性が得られる。なお、低融点金属バン

プ好ましくは半田バンプを形成する際に、スキージを用いてバンプ形成用開口部 220 に埋め込む方法以外にも、低融点金属ボール(半田ボール)308 を搭載する第二の実施形態(図3)や、電解メッキにより低融点金属膜 408 を形成する第三の実施形態(図4)を用いて形成してもよい。

また金属ペーストをリフローした後、フラックス洗浄を行なってもよい。 図5(a)~(d)は、いわゆる多層プリント配線基板に、本発明によって バンプを形成する場合の説明図である。この図5の層間樹脂絶縁層の下方は、 導体回路と層間樹脂絶縁層がそれぞれ一層ずつ形成されているが、交互に複数 層形成されているのが通常の形態である。

本発明の第四の実施形態による電極パッド上へのパンプ形成方法について、図6を用いて説明する。本実施形態においては、配線基板が、ガラスエポキシ樹脂またはBT (ビスマレイミドートリアジン)樹脂 615 からなる基材と、その上に設けられた層間樹脂絶縁層 602 と、複数の電極パッド 605 と、電極パッド 605 の側面に形成されたソルダーレジスト 611 とからなり、かつパンプ形成

15

用開口部 608 内に低融点金属を導入する工程として、半田ペーストに代表される低融点金属ペースト 610 をスキージにより充填する方法が用いられている。

電極パッド 605 が半導体全面にエリア状に配置された配線基板の断面構造を図6 (a) に示す。層間樹脂絶縁層 602 と導体回路 603 とをガラスエポキシ樹脂 615 上に有する多層積層板である配線基板は、メッキにより形成されたバイアホール 604 により、上下の導通が確保されている。層間樹脂絶縁層 602 上にソルダーレジスト 611 を塗布し、底部に電極パッドの対応位置に開口部を形成する。この開口部の底部には導体回路 603 の一部が露出しており、この導体回路 603 上に無電界メッキ等により電極パッド 605 を形成する。

10 図6(b)に示されるように、ソルダーレジスト611上に、下層606としてアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層607としてネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成する。

たとえば液状下層材を $2\sim3~\mu$ mの膜厚で塗布して下層 606 を形成する。 さらに下層 606 上に、液状のネガ型レジストまたはドライフィルム状のネガ型レジストのいずれかを $4~0~\mu$ m以上の膜厚で塗布またはラミネートし、上層 607 を形成する。次いでこの積層膜をパターン露光した後、現像することにより、電極パッド 605 上のバンプ形成用個所に対応する位置に半田バンプ形成用開口 部 608 を形成する。

上述の方法を含めて二層積層膜の形成方法としては、シリコンウェハーを基 20 材とした場合と同様に、

- ①下層が液状、上層が液状レジスト
- ②下層が液状、上層がドライフィルムレジスト
- ③下層がドライフィルム、上層が液状レジスト
- ④下層がドライフィルム、上層がドライフィルムレジスト

⑤下層/上層の二層構造を有するドライフィルム 等の組み合わせが可能である。

図6 (c) に示されるように、このバンプ形成用開口部 608 にスキージ 609 等を使用して、たとえばハンダペーストのような低融点金属ペースト 610 を埋め込む。

次いで、図6(d)および(e)に示されるように、金属ペーストを埋め込んだ配線基板を窒素雰囲気中で加熱し、金属ペーストをリフローしてバンプを形成する。

その後図6 (f) に示されるように、積層膜を剥離する。

10 本実施の形態では、低融点金属ペーストとして半田ペーストを例示したが、 Sn, Pb, Ag, Bi, Zn, In, Sb, Cu, Bi, Ge等の金属が混合された混合金属を用いても良好な信頼性が得られる。なお、低融点金属バンプ好ましくは半田バンプを形成する際に、スキージを用いてバンプ形成用開口部 608 に埋め込む方法以外にも、低融点金属ボール(半田ボール)708 を搭載する第五の実施形態(図7)や、電解メッキにより低融点金属膜 808 を形成する第六の実施形態(図8)を用いて形成してもよい。

また金属ペーストをリフローした後、フラックス洗浄を行なってもよい。 以下、本発明の下層材と上層材について詳細に説明する。

下層

20 本発明に用いられる下層は、アルカリ可溶性化合物好ましくはフェノール性 水酸基を有するアルカリ可溶性化合物を含有していること以外は特に制限はないが、以下のような組成のものが好ましい。

なお、下層を形成する際には、アルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成 物からなる下層材が用いられ、下層材は液状でもドライフィルム状であっても よい。

10

15

20

[フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性化合物:A成分]

本発明で用いられる上記化合物(以下化合物(A)という)は、フェノール 骨格が10以下の低分子量の化合物と、ノボラック樹脂あるいはポリ(4ーヒド ロキシスチレン)などの高分子量の重合体とに大別される。

低分子量の化合物(A)を用いた場合には、開口部を形成する際に使用する 現像液は、炭酸ナトリウムなどの比較的アルカリ性の弱い現像液であることが 好ましい。また高分子量の重合体を用いた場合には、開口部を形成する際に使 用する現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの比較的アルカ リ性の強い現像液であることが好ましい。

低分子量のものの例としては、4, 4'ー [1-[4[1-(4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル] フェニル] エチリデン] ジフェノール、<math>2, 2-ビス(1,5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸メチルエステル、<math>4,6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル] -1,3-ベンゼンジオールなどが挙げられる。

またこれら以外にも熱重合禁止剤として、一般に用いられている化合物も使用することができる。たとえば、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tertーブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、nーブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4,4'ー(1ーメチルエチリデン)ビス(2ーメチルフェノール)、4,4'ー(1ーメチルエチリデン)ビス(2,6ージメチルフェノール)、4,4',4"ーエチリデントリス(2ーメチルフェノール)、4,4',4"ーエチリデントリス(2ーメチルフェノール)、4,4',4"ーエチリデントリス(2ーメチルフェノール)、4,4',4"ーエチリデントリス(2ーメチルフェノール)、4,4',4"ーエチリデントリスフェノール、1,1,3ートリス(2,5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル)ー3ーフ

ェニルプロパンなどを挙げることができる。

高分子量のものの例としては、フェノール性水酸基を有する重合体として、 以下に示すノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンおよびその誘導体が挙げ られる。これらは単独で使用することもできるが、混合して使用してもよい。

5 (ノボラック樹脂)

本発明において用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、mークレゾールと他の1種以上のフェノール類とをアルデヒド化合物と縮合して得られる樹脂であって、mークレゾールの割合が全フェノール類中の50~90モル%であるアルカリ可溶性ノボラック樹脂であれば特に制限されない。

10 ノボラック樹脂の原料に用いられる前記他のフェノール類としては、具体的には、たとえば、2,3ーキシレノール、2,4ーキシレノール、2,5ーキシレノール、3,4ーキシレノール、3,5ーキシレノールおよび2,3,5ートリメチルフェノールなどを挙げることができる。これらは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

15 これちのうちでは、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、3,4 -キシレノールおよび2,3,5-トリメチルフェノールを好ましく挙げることができる。

また、mークレゾールと他の1種以上のフェノール類との好ましい組み合わせとしては、mークレゾール/2,3ーキシレノール、mークレゾール/2,

20 4ーキシレノール、mークレゾール/2,3ーキシレノール/3,4ーキシレノール、mークレゾール/2,3,5ートリメチルフェノールおよびmークレゾール/2,3ーキシレノール/2,3,5ートリメチルフェノールなどを挙げることができる。

また、縮合させるアルデヒド化合物としては、たとえばホルムアルデヒド、

パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、 o ーヒドロキシベンズアルデヒド、mーヒドロキシベンズアルデヒド、pーヒドロキシベンズアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド等を挙げることができる。これらのうち、特に、ホルムアルデヒド、oーヒドロキシベンズアルデヒドを好適に用いることができる。これらのアルデヒド類も単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。このようなアルデヒド化合物を、フェノール類1モルに対し、好ましくは0.4~2モル、より好ましくは0.6~1.5モルの量で使用することが望ましい。

- 10 フェノール類とアルデヒド化合物との縮合反応には、通常、酸性触媒が使用される。この酸性触媒としては、たとえば塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等を挙げることができる。このような酸性触媒は、通常、フェノール類1モルに対し、 $1\times10^{-5}\sim5\times10^{-1}$ モルの量で使用することができる。
- 15 縮合反応においては、通常、反応媒質として水が使用されるが、反応初期から不均一系になる場合は、反応媒質として、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、2ーヘプタノン等のケトン類を用いることができる。これらの反応媒質は、通常、反応原料100重量部当り、20~1.000重量部の量で使用される。

縮合反応の温度は、原料の反応性に応じて、適宜調整することができるが、 通常10~200℃である。

反応方法としては、フェノール類、アルデヒド化合物、酸性触媒等を一括し

10

て仕込む方法および酸性触媒の存在下にフェノール類、アルデヒド化合物等を 反応の進行とともに加えていく方法等を適宜採用することができる。

縮合反応終了後は、系内に存在する未反応原料、酸性触媒、反応媒質等を除去するために、反応温度を130℃~230℃に上昇させ、減圧下で揮発分を除去し、ノボラック樹脂を回収する方法や、得られたノボラック樹脂をエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、2ーヘプタノン、ジオキサン、メタノール、酢酸エチル等の良溶媒に溶解したのち、水、nーヘキサン、nーヘプタン等の貧溶媒を混合し、次いで、析出する樹脂溶液層を分離し、高分子量のノボラック樹脂を回収する方法もある。

また、前記ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、組成物を製膜する際の作業性、レジストとして使用する際の現像性、感度および耐熱性の点から、 2,000~20,000であることが好ましく、 3,000~15,000であることが特に好ましい。

15 (ポリヒドロキシスチレン)

本発明に用いることができるポリヒドロキシスチレン類としては、マルカリンカーM,マルカリンカーCMM、マルカリンカーCHM、マルカリンカーM B、マルカリンカーPHM-C、マルカリンカーCST、マルカリンカーCB A (丸善石油化学(株)製)などの名称で市販されている樹脂が挙げられる。

20 [溶剤: B成分]

上記A成分を溶解し、塗布する目的で溶剤を用いることができる。溶剤は、 化合物Aを良好に溶解すれば特に制限されない。溶剤の例としては、エチレン グリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エ チレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエ

チルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチ レングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテ ルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トル エン、キシレン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4 ーヘプタノン、シクロヘキサノン、2ーヒドロキシプロピオン酸エチル、2ー 5 ヒドロキシー2ーメチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキ シ酢酸エチル、2ーヒドロキシー3ーメチルブタン酸メチル、3ーメトキシプ ロピオン酸メチル、3ーエトキシプロピオン酸エチル、3ーメトキシプロピオ ン酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等を挙げるこ とができる。さらに、Nーメチルホルムアミド、N, Nージメチルホルムアミ 10 ド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチル アセトアミド、Nーメチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチ ルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロ ン酸、カプリル酸、1ーオクタノール、1ーノナノール、ベンジルアルコール、 酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ 15 ーブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノ フェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。これら の溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。これ らのうちでは、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルやプロピレングリコールモ 20 ノメチルエーテルアセテートが好ましい。

<u>〔アクリル樹脂:C成分〕</u>

特にA成分として低分子量のフェノール性水酸基を有する化合物を用いた場合、塗布性の向上、塗膜の性状を安定させる目的で、以下に示すようなアルカリ可溶性アクリル樹脂を添加することができる。

アクリル樹脂の組成に特に制限はないが、(メタ) アクリル酸エステルから導かれる単位に加えて、アルカリ可溶性を付与するためにカルボキシル基および/またはフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物から導かれる単位を含有するものである。

5 カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物としては、たとえばアクリル酸、メタアクリル酸などが使用できる。

フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物としてpーヒドロキシスチレン、mーヒドロキシスチレン、oーヒドロキシスチレン、αーメチルーpーヒドロキシスチレン、αーメチルーmーヒドロキシスチレン、αーメチルー10 oーヒドロキシスチレン、4ーイソプロペニルフェノール、2ーアリルフェノール、4ーアリルフェノール、2ーアリルー6ーメチルフェノール、2ーアリルー6ーメトキシフェノール、4ーアリルー2ーメトキシフェノール、4ーアリルー2,6ージメトキシフェノール、4ーアリルオキシー2ーヒドロキシベンゾフェノン等のフェノール性水酸基を有するビニル系モノマーなどが使用できる。これらの中ではpーヒドロキシスチレン、4ーイソプロペニルフェノールが好ましい。

このようなアクリル共重合体中にしめるカルボキシル基を有するラジカル重合性化合物および/またはフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物 から導かれる単位は、それら単独あるいは組み合わせで1~60重量%であり、好ましくは5~50重量%である。5重量%未満であると、アクリル共重合体がアルカリ現像液に溶解しにくくなるため、現像後に膜残りを生じ十分な解像 度を得ることができない。逆に50重量%を超えると、アクリル共重合体のアルカリ現像液に対する溶解性が大きくなりすぎて、二層化した際にアンダーカ

ット形状になりやすい。

〔界面活性剤:D成分〕

この組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばBM-100 0、BM-1100(BM ケミー社製)、メガファックF142D、同F17 2、同F173、同F183(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同10-193、SZ-6032、SF-8428(東レシリコーン(株)製)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の使用量は、共重合体(A)100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

本発明に用いられる下層材には、その他の成分を含有することができる。具体的にはフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、テトラフェノール型エポキシ樹脂、フェノールーキシリレン型エポキシ樹脂、フェノールーナフトール型エポキシ樹脂、フェノールー・ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。また、無機充填剤を添加することもでき、具体的にはシリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。さらに、高分子添加剤、反応性希釈剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、防カビ剤、調湿剤、難燃剤などを含有させることもできる。

上層

15

20

上層を形成する際には、ネガ型感放射線性樹脂組成物からなる上層材が用い られ、上層材は液状でもドライフィルム状であってもよい。

このようなネガ型感放射線性樹脂組成物としては、たとえば、特開平8-3 01911号公報に記載されているような感放射線性樹脂組成物を用いること ができる。

本発明で用いられるネガ型感放射線性樹脂組成物は、アクリル樹脂(上記C成分)、架橋剤(E成分)、開始剤(F成分)、溶剤(上記B成分)、界面活性剤(上記D成分)等から構成される。

〔架橋剤: E成分〕

架橋剤(E成分)としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)ア 10 クリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレングリ コールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリ レート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4ーブタンジ オールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、 プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メ 15 タ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオ ペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メ タ) アクリレート、トリス (2ーヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メ タ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メ タ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、 20 ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリル酸を付加させた エポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオ キシエチルエーテル、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシエチル オキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシロキ

20

シメチルエチルエーテル、テトラメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールへキサ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

これら架橋剤(E成分)は、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている化合物の具体例としては、アロニックスM-210、同M-309、同M-310、同M-400、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050、同M-240、同M10-245、同M-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500(以上、東亞合成(株)製)、KAYARADR-551、同R-712、同TMPTA、同HDDA、同TPGDA、同PEG400DA、同MANDA、同HX-220、同HX-620、同R-604、同DPCA-20、DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-60、同DPCA-120(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート#295、同300、同260、同312、同335HP、同360、同GPT、同3PA、同400(以上、大阪有機化学工業(株)製)等をあげることができる。

これら架橋剤(E成分)は単独でまたは2種以上を併用してもよく、アクリル樹脂(C成分)100重量部に対して好ましくは10~250重量部、より好ましくは20~200重量部、特に好ましくは25~150重量部である。 10重量部未満であると、露光時の感度が低下しやすく、250重量部を越えると共重合体(A)との相溶性が悪くなり、保存安定性が低下したり、20 μ m以上の厚膜を形成することが困難になる場合がある。

[放射線ラジカル重合開始剤:F成分]

放射線ラジカル重合開始剤(以下、開始剤:F成分という)としては、例え ばベンジル、ジアセチルなどのα-ジケトン類:ベンゾインなどのアシロイン 類:ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソ プロピルエーテルなどのアシロインエーテル類:チオキサントン、2,4-ジ エチルチオキサントン、チオキサントンー4-スルホン酸、ベンゾフェノン、 4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルア ミノ) ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類;アセトフェノン、pージメチ ルアミノアセトフェノン、 α , α - ジメトキシー α - アセトキシベンゾフェノ ン、 α , α -ジメトキシ $-\alpha$ -フェニルアセトフェノン、p - メトキシアセト フェノン、1-[2-メチル-4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノ 10 -1ープロパノン、 α , α ージメトキシー α ーモルホリノーメチルチオフェニ ルアセトフェノン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルフォ リノフェニル)ーブタンー1ーオンなどのアセトフェノン類:アントラキノン、 1. 4ーナフトキノンなどのキノン類;フェナシルクロライド、トリブロモメ チルフェニルスルホン、トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジンなどの 15 ハロゲン化合物;[1,2'ービスイミダゾール]-3,3',4,4'ーテトラフェ ニル、[1, 2'-ビスイミダゾール]-1, 2'-ジクロロフェニルー3, 3', 4,4'ーテトラフェニルなどのビスイミダゾール類、ジーtertーブチルパーオ キサイドなどの過酸化物;2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォ スフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド類などが挙げられ、 20 また、市販品としては、イルガキュア184、651、500、907、CG I369、CG24-61(以上、チバスペシャルティケミカルズ(株)製)、 ルシリンLR8728、ルシリンTPO (以上、BASF (株) 製)、ダロキュ ア1116、1173 (以上、チバスペシャルティケミカルズ (株) 製)、ユベ クリルP36 (UCB (株) 製) などを挙げることができる。また、必要に応じてメルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾオキサゾールのような水素供与性を有する化合物を上記光ラジカル重合開始剤と併用することもできる。

上述した種々の放射線ラジカル重合開始剤の中で好ましい化合物としては、

1-[2-メチル-4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノー1-プロ パノン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルフォリノフェニ ν) ープタンー1ーオン、 α , α ージメトキシー α ーフェニルアセトフェノン などのアセトフェノン類、フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニル スルホン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサ イド、1,2'ービスイミダゾール類と4,4'ージエチルアミノベンゾフェノン 10 とメルカプトベンゾチアゾールとの併用、ルシリンTPO、イルガキュア65 1などを挙げることができる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合 わせて使用することができる。その使用量は、アルカリ可溶性共重合体(A) 100重量部に対して好ましくは $0.1\sim60$ 重量部、より好ましくは $5\sim50$ 重量部、特に好ましくは10~40重量部である。この使用量が1重量%以下で 15 あると、酸素によるラジカルの失活の影響(感度の低下)を受けやすく、また 60重量%を越えると、相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下する傾向が ある。また、これら放射線ラジカル重合開始剤と放射線増感剤とを併用するこ とも可能である。

20 下層および上層の形成方法

本発明では、所定の配線パターンを有する基板上などに、まず下層を塗布またはラミネートし、次いで上層を塗布またはラミネートした後、所望の二層積層膜を形成することができる。基板上への形成方法としては、材料が液状の場合、ディッピング法、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、

アプリケーター法、カーテンコーター法等の方法を採用することができる。また材料がフィルム状の場合、ラミネート法、真空ラミネート法等の方法を採用することができる。なお、下層および上層の乾燥条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なるが、通常は70~120℃で5~20分間程度であり、好ましくは80~100℃である。乾燥時間が短すぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招く。

また下層材と上層材をあらかじめ二層構造のドライフィルムとし、一度のラミネートにより、基板上に二層積層膜を形成することができる。

10 放射線照射方法

5

15

得られた積層膜に所定のパターンのマスクを介して、波長が $300\sim500$ nmの紫外線または可視光線を照射する。これらの放射線の線源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。ここで放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味する。放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、積層膜の膜厚などによって異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、 $100\sim500m$ J/c m^2 である。

現像方法

放射線照射後の現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、 不要な部分を溶解、除去し、放射線照射部分のみ残存させる。現像液としては、 たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、 nープロピルア ミン、ジエチルアミン、ジーnープロピルアミン、トリエチルアミン、メチル ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラ

メチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、 ピロール、ピペリジン、1,8ージアザビシクロ[5,4,0]ー7ーウンデ セン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナンなどのアルカリ類 の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、 5 エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像 液として使用することもできる。現像時間は、組成物各成分の種類、配合割合、 組成物の乾燥膜厚によって異なるが、通常30~360秒間であり、また現像 の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法などのいずれ でも良い。現像後は、流水洗浄を30~90秒間行い、エアーガンなどを用い て風乾させたり、オーブン中で乾燥させる。

上記のような現像液を用いて現像すると、上層では放射線照射部分のみが残 存し、また下層では、上層のうち除去された部分(放射線非照射部)に対応す る部分のみが溶解除去する。

この後残存したレジスト膜に、後露光や加熱をすることによってさらにレジ スト膜を硬化させてもよい。 15

バンプの形成

10

次いで上述したように開口パターンに、たとえば半田ペーストなどの低融点 金属を導入して、加熱リフローしてバンプを形成する。また開口パターンに低 融点金属を導入する他の方法として、たとえば半田ボールを直接搭載する方法、 あるいは電解メッキ等がある。

剥離処理

20

バンプを形成した後に、基板上に残存する硬化物を剥離する方法としては、 50~80℃にて撹拌中の剥離液に該基板を5~30分間浸漬することによっ て、硬化膜(レジスト膜)を剥離することができる。この際使用する剥離液と しては、ジメチルスルホキシド単独あるいは第4級アンモニウム塩とジメチル スルホキシドと水の混合溶液を使用することが好ましい。

より具体的には、基板から二層積層膜を剥離・除去するには、多段の浸漬槽を有する剥離設備を用意し、二層積層膜を一槽目で適当な有機溶剤を用いて剥離するとともに剥離片を循環濾過した後、二槽目以降で該積層膜の剥離残りを有機アルカリ成分が含まれる剥離液により剥離することができる。

さらに、多段の浸漬槽を有する剥離設備を用意し、二層積層膜を一槽目でジメチルスルホキシドを用いて剥離するとともに剥離片を循環濾過した後、二槽 目以降で該積層膜の剥離残りを有機アルカリ成分とジメチルスルホキシドを含 有する剥離液により剥離することが好ましい。

実施例

5

10

15

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また特にことわりのない限り、部は重量部、%は重量%を示す。

下層材と上層材の原料を以下に列記する。

(A成分:フェノール性水酸基を有する化合物)

A-1 : m-クレゾールとp-クレゾールを重量比40:60の割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いて常法により縮合してクレゾールノボラックを得た。この樹脂に対して分別処理を施し、低分子領域をカットして重量平均分子量12000のノボラック樹脂を得た。

A-2 : $4 \times 4'-[1-[4[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-$ メチルエチル] フェニル] エチリデン] ジフェノール

(B成分:溶剤)

B-1:プロピレングリコールモノメチルエーテル

B-2:2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

B-3:2-ヘプタノン

(C成分:アクリル樹脂)

$5 \quad C-1:$

ドライアイス/メタノール環流器と温度計の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル4.0g、溶媒として2ーヒドロキシプロピオン酸エチルを120g仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、アクリル酸20.0g、pーイソプロペニルフェノール10.0g、nーブチルメタクリレート30.0g、メチルメタクリレート20.0g、nーブチルアクリレート20.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合し、さらに100℃に昇温してこの温度で1時間重合を行なった。その後、室温まで放冷し、フラスコ内を空気で置換した。反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解一凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、アクリル樹脂C-1を得た。

C-2:

20 ドライアイス/メタノール環流器と温度計の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル4.0g、溶媒として2ーヒドロキシプロピオン酸エチルを100g仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸10.0g、pーイソプロペニルフェノール15.0g、8-トリシクロ[5.2.1.02,6]デカニルーメタクリレート

25.0g、イソボルニルアクリレート20g、n-ブチルアクリレート30.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で3時間重合した後、2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル1gを添加し、さらに80℃で3時間重合し、その後、100℃に昇温してこの温度で1時間重合を行なった。室温まで放冷し、フラスコ内を空気で置換した。反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解ー凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、アクリル樹脂C-2を得た。

$10 \quad C-3:$

5

15

20

ドライアイス/メタノール環流器と温度計の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル3.0g、溶媒として2ーヒドロキシプロピオン酸エチルを150g仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、4ーイソプロペニルフェノール43g、nーブチルアクリレート30.8g、アクリル酸2.9g、2ーヒドロキシエチルアクリレート23.3gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度で3時間重合を行った。次いで重合開始剤として2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル1.5gを添加し、さらに70℃で3時間重合を継続した。その後、室温まで放冷し、フラスコ内を空気で置換した後、pーメトキシフェノール150mgを加えた。反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解ー凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、アクリル樹脂C-3を得た。

(D成分:界面活性剤)

D-1:NBX-15 (ネオス社製)

D-2:SF-8428 (東レシリコーン (株) 社製)

(E成分:架橋剤)

5 E-1:アロニックスM-8060 (東亜合成(株))

(F成分:開始剤)

F-1:イルガキュア651 (チバガイギー社製)

F-2:カヤキュア DETX-S (日本化薬(株))

下層材A-L, B-L, C-Lの調製

表 1に示すように、A-1を35部、B-1を65部、D-1を0. 1部を 攪拌、溶解した後、孔径 3 μ mのメンブレンフィルター(ADVANTEC社 製カプセルカートリッジフィルターCCPーFXーC1B)を用いてろ過し、 下層材A-Lを調製した。同様にして、下層材B-L、C-Lを調製した。 下層材B-D, C-Dの作製

下層材B-LまたはC-Lを用いてドライフィルムを作製した。厚さ 50μ m、11cm角のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、スピンコーターを用いて下層材B-Lを、ベーク後の膜厚が 5μ mになるように塗布した後、対流式オーブンで110Cにて10分間ベークして下層材B-Dを作製した。同様にして下層材C-Dを作製した。

WO 2004/019667 PCT/JP2003/010569

27

表 1

サンプル名	A成分	B成分	C成分	D成分	形態
下層材A-L	A-1 35部	B-1 65部	_	D-1 0.1部	液状
下層材B-L	A-2 20部	B-2 90部	C-1 10部		液状
下層材B一D	A-2 20部	B-2 90部	C-1 10部		ドライ フィルム
下層材C-L	A-2 20部	B-2 90部	C-3 20部	D-1 0.1部	液状
下層材C一D	A-2 20部	B-2 90部	C-3 20部	D-1 0.1部	ドライ フィルム

上層材A-L, B-L, C-Lの調製

表2に示す成分を用いて下層材A-Lと同様の手順で調製した。

5 <u>上層材A-D,B-Dの作製</u>

上層材A-LまたはB-Lを用いてドライフィルムを作製した。厚さ 50μ m、11cm角のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、スピンコーターを用いて上層材A-Lを、ベーク後の膜厚が 40μ mになるように塗布した後、対流式オーブンで110%にて10%間ベークし、上層材A-Dを作製した。同様にして、上層材B-Dを作製した。

10

表 2

サンプル名	B成分	C成分	D成分	E成分	F成分	形態
上層材	B-1 88部	C — 2 100 部	D-1 0.1部	E-1 51.7部	F-1 18.6部 F-2 4.0部	液状
上層材 A一D	B-1 88部	C — 2 100 部	D-1 0.1部	E-1 51.7部	F-1 18.6部 F-2 4.0部	ドライフィルム
上層材 B-L	B-2 122部	C-1 100部	D-2 0.3部	E-1 45部	F-1 30部	液状
上層材 B-D	B-2 122部	C-1 100部	D-2 0.3部	E-1 45部	F-1 30部	ドライ フィルム
上層材	B — 3 88 部	C-2 100部	D-1 0.1部	E一1 51.7部	F-1 18.6部 F-2 4.0部	液状

二層ドライフィルムA, Bの作製

二層ドライフィルムを表 3 にある組み合わせで作製した。厚さ 5 0 μ m、 1 1 c m角のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに、スピンコーターを用いて上層材B-Lを、ベーク後の膜厚が 4 0 μ mになるように塗布した後、対流式オーブンで110℃にて10分間ベークした。次いでこの塗布基板上にスピンコーターを用いて下層材B-Lを、ベーク後の膜厚が 4 0 μ mになるように塗布した後、対流式オーブンで110℃にて10分間ベークし、二層 10 ドライフィルムAを作製した。同様にして二層ドライフィルムBを作製した。

表3

サンプル名	上層材	下層材	
二層ドライフィルムA	上層材B-L	下層材B-L	
二層ドライフィルムB	上層材C-L	下層材C-L	

剥離液の調製

剥離液:ジメチルスルホキシド4900gにテトラメチルアンモニウムヒド 5 ロキシド水溶液(25重量%)を100g添加した後、攪拌して、剥離液1と した。

評価基板Aの作製

4インチシリコンウェハー上にスパッタリングによりクロム層を1000オングストローム形成し、さらにその上に銅層を1000オングストローム形成し、評価基板Aとした。

評価基板Bの作製

10

15

20

表面を粗化した銅貼りガラスエポキシ積層板(基板厚;0.6m、サイズ;10cm角)に、(i)m-クレゾール/p-クレゾール=60/40(モル比)からなるクレゾールノボラック樹脂(ポリスチレン換算重量平均分子量8700)、(ii) ヘキサメトキシメチルメラミン、(iii) 架橋微粒子、(iv) スチリルービス(トリクロロメチル)-s-トリアジンおよび(v)溶剤としての乳酸エチルを含有するソルダーレジスト(JSR(株)製、特願2000-334348号中に記載の実施例1の感光性絶縁樹脂組成物)を塗布し、対流式オーブンで90 $\mathbb C$ 、10 分間加熱し、 30μ m厚の均一な塗膜を作製した。その後、アライナー(Suss Microtech 社製 MA-150)を用い、パターンマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長350n mにおける露光量が300 ~ 500 m J /

この基板は第一開口パターンとして以下のパターンが混在している。

- ・ 150μ mピッチで開口径 95μ mのホールパターン
- ·125μmピッチで開口径80μmのホールパターン
- ・100μmピッチで開口径60μmのホールパターン

上記基板の開口部にNi/Auによる無電解メッキを施し、評価基板Bとした。

スピンコート法

10

液状の下層材あるいは上層材を上記評価用基板に直接滴下し、スピンコーターを用いてベーク後の膜厚が 40μ mになるように塗布した後、対流式オーブンで110Cにて10分間ベークした。この塗布基板を室温まで除冷した後、塗布面を厚さ 50μ mのPETフィルムにて、ラミネーターを用いてカバーした。

ラミネート条件は以下の通り。

20 ロール温度:80℃

ロール圧: 0. 4MPa

搬送速度: 0. 5 m/m i n.

<u>ラミネート法</u>

ドライフィルム状の下層材、上層材、あるいは二層ドライフィルムをラミネ

ーターを用いてラミネートした。支持体として使用したPETフィルムはその ままの状態とした。

ラミネート条件は以下の通り。

ロール温度:120℃

5 ロール圧: O. 4MPa

搬送速度: 0. 5 m/min.

[実施例1]

<塗布>

<露光>

アライナー (Suss Microtec 社製 MA-150) を用い、パターン付きガラスマス クを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長420nmにおける露光量が1000mJ/cm²となるように露光した。ガラスマスクはPETフィルムでカバーした基板に密着させて露光した。

<現像>

露光した基板は、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む水溶液(以下、TMAH現像液と略す。)にてパドル現像した。現像時の液盛り時間は90秒を中心に15秒刻みで調整した。現像後、イオン交換水にて60秒間リンスした。

このパターニング基板は、 $75 \mu m x 75 \mu m$ の開口を有するホールパターンが多数存在する。

現像後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にてパターン形状を確認し、以下の 基準で評価した。結果を表4に示す。

パターン形状 \bigcirc : 75μ m× 75μ mの開口を有するホールパターンが現像残りなく現像されており、かつパターンの浮き、剥がれ等がみられない現像時間がある。

パターン形状 $\times:75\,\mu\,\mathrm{m}\times75\,\mu\,\mathrm{m}$ の開口を有するホールパターンに現像残り、あるいはパターンの浮き、剥がれがみられ、現像時間のマージンがない。

<ハンダ埋め込み>

10 この後、二層積層膜の表面全体に、スキージを用いて、半田ペーストを塗布し、 凹形状の半田バンプ形成用開口部に半田ペーストを完全に充填した。なお、こ こで充填した半田ペーストは、Sn, Agを重量比96.5:3.5で配合さ せた主として粒径5~20μmの半田を含むもので、その粘度を200Pa・ sに調整したものである。次いで、半田ペースト形成用開口部に充填した半田 ペースト以外の半田ペーストを、まず、スキージを用いて除去し、その後、ク リーニングペーパーを用いて完全に除去することにより、半田ペーストの表面 を平坦化した。

<リフロー>

その後、上記の工程で印刷した半田ペーストを250℃でリフローし、さら 20 にフラックス洗浄を行った。

<剥離>

約1Lのジメチルスルホキシドまたは剥離液1を約60℃に加温した剥離槽中に、リフロー後、室温まで冷却した基板を10分間浸漬/攪拌することで二層積層膜を剥離した。

剥離槽にて剥離処理した基板は、イソプロピルアルコールにてリンスした後 に、水洗しエアーガンにて乾燥した。

剥離処理後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて基板表面、半田バンプを観察し、以下の基準で評価した。結果を表4に示す。

5 評価基準

DMSOに対する剥離性 〇:大部分の二層積層膜が剥離する。

DMSOに対する剥離性 ×:まったく剥離しない。

剥離液1に対する剥離性 〇:基板面上に剥離残りがない。

剥離液1に対する剥離性 ×:基板面上に剥離残りが観察される。

10 [実施例2]

<塗布>

評価基板Aに下層材A-Lをスピンコートし、ホットプレートにて120 で 5 分間ベークすることで、膜厚 5 μ mの下層を形成した。この下層の上に上層材A-D(膜厚6 5 μ m)をラミネートした。

15 以下の操作は、実施例1と同様の手順で実施した。

[実施例3]

20 膜厚40μmの上層を形成した。

<パターニング>

アライナー (Suss Microtec 社製 MA-150) を用い、パターン付きガラスマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長 350 nmにおける露光量が 400 m J/cm^2 となるように露光した。ガラスマスクはPETフィルムでカバーされ

た基板に密着させて露光した。

露光の際は、評価基板のホールパターン(第一開ロパターン)上に感放射線 性樹脂組成物の第二開ロパターンが同一位置にくるように、アライメントして 露光した。

5 露光した基板は、1重量%炭酸ナトリウム水溶液を用いて30℃で45秒を 中心に15秒刻みでシャワー現像(圧力;1kgf·cm²)した。

この基板は以下のような第一開口パターンと第二開口パターンを有している。

		第一開口パターン	第二開口パターン
10	1 5 0 μ m ピッチ	開口径95μmのホール	開口径100μmのホール
	1 2 5 μ m ピッチ	開口径80μmのホール	開口径 90μmのホール
	100μmピッチ	開口径60μmのホール	開口径 80μmのホール

現像後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にてパターン形状を確認し、以下の 15 基準で評価した。結果を表4に示す。

現像性 〇:第二開口パターンが現像残りなく現像されており、かつパターンの浮き、剥がれ等がみられない現像時間がある。

現像性 ×:第二開口パターンに現像残り、あるいはパターンの浮き、剥がれがみられ、現像時間のマージンがない。

20 以下の工程は、実施例1と同じである。

[実施例4]

<塗布>

評価基板Bに下層材B-Lをスピンコートし、ホットプレートにて120℃で5分間ベークすることで、膜厚2μmの下層を形成した。この下層の上に上

層材B-D(膜厚40µm)をラミネートした。

以下の操作は、実施例3と同様の手順で実施した。

[実施例5]

評価基板Bに下層材BーLをスピンコートし、クリーンオーブンにて110 $^{\circ}$ 0 $^{\circ}$ 10分間ベークすることで、膜厚 $2\,\mu$ mの下層を形成した。この下層の上に上層材AーLをスピンコートし、クリーンオーブンにて110 $^{\circ}$ 0 $^{\circ}$ 0分間ベークすることで、膜厚 $40\,\mu$ mの上層を形成した。

以下の操作は、現像を除き、実施例4と同様の手順で実施した。 <現像>

10 露光した基板は、1%の水酸化ナトリウムを含む水溶液(以下、NaOH現像液と略す。)にて30℃で45秒を中心に15秒刻みでシャワー現像(圧力;1kgf·cm²)した。現像後、イオン交換水にて60秒間リンスした。 [実施例6]

評価基板Bに下層材B-Lをスピンコートし、ホットプレートにて120 \mathbb{C} 15 で 5 分間ベークすることで、膜厚 $2\,\mu$ μ μ の下層を形成した。この下層の上に上層材B-D(膜厚 $4\,0\,\mu$ μ μ μ をラミネートした。

以下の操作は、実施例5と同様の手順で実施した。

[実施例7]

評価基板Bに下層材B-Dをラミネートし、膜厚2μmの下層を形成した。 20 この下層の上に上層材B-Lをスピンコートし、クリーンオーブンにて11 0℃で10分間ベークすることで、膜厚40μmの上層を形成した。

以下の操作は、実施例3と同様の手順で実施した。

[実施例8]

評価基板Bに下層材B-Dをラミネートし、膜厚 $2 \mu m$ の下層を形成した。

この下層の上に上層材B-D(膜 $\mathbb{P}_{40\mu m}$)をラミネートした。 以下の操作は、実施例3と同様の手順で実施した。

[実施例9]

評価基板Bに二層ドライフィルムAをラミネートした。

5 以下の操作は、実施例3と同様の手順で実施した。

[実施例10]

評価基板Bに二層ドライフィルムBをラミネートした。 以下の操作は、実施例5と同様の手順で実施した。

[比較例1~4]

10 比較例1~4は、下層材を形成しなかったこと以外は全て対応する番号の実 施例と同様に実施した。

表 4

1	下層材	上層材	基板	現像液	パターン形状	剥離性 (DMSO)	剥離性 (剥雕液 1)
実施例1	A-L	A-L	A	ТМАН	0	0	0
実施例 2	A-L	A-D	A	ТМАН	0	0	0
実施例3	B-L	B-L	В	Na ₂ CO ₃	0	0	0
実施例 4	B-L	B-D	В	Na ₂ CO ₃	0	0	0
実施例 5	B-L	A-L	В	NaOH	0	0	0
実施例 6	B-L	A-D	В	NaOH	0	0	0
実施例7	B-D	B-L	В	Na ₂ CO ₃	0	0	0
実施例8	B-D	B-D	В	Na ₂ CO ₃	0	0	0
実施例 9	二層ドライフィルムA		В	Na ₂ CO ₃	0	0	0
実施例 10	二層ドライフィルムB		В	NaOH	0	0	0
比較例1	_	A-L	A	ТМАН	0	×	×
比較例 2	-	A-D	A	ТМАН	0	×	×
比較例 3	_	B-L	В	Na ₂ CO ₃	0	×	×
比較例4		B-D	В	Na ₂ CO ₃	0	×	×

請求の範囲

- 1. 基材と、複数の電極パッドとからなる配線基板上に、少なくとも下記(a)
- ~ (d) の工程を行なうことを特徴とする電極パッド上へのバンプ形成方法。
- 5 (a) 配線基板上に、下層がアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層がネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成した後、電極パッドの対応位置に開口パターンを形成する工程
 - (b) 前記開口パターン内に低融点金属を導入する工程
- (c) プレスまたは加熱処理することで前記低融点金属をリフローしてバンプ
- 10 を形成する工程
 - (d) 前記二層積層膜を基板から剥離・除去する工程。
 - 2. 前記非感放射線性樹脂組成物が、フェノール性水酸基を有する化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のバンプ形成方法。

15

- 3. 前記ネガ型感放射線性樹脂組成物が、アクリル樹脂を含有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のバンプ形成方法。
- 4. 前記二層積層膜の下層が、液状またはドライフィルム状の非感放射線性樹 20 脂組成物により形成されることを特徴とする請求の範囲第1項~第3項のいず れかに記載のバンプ形成方法。
 - 5. 前記二層積層膜の上層が、液状またはドライフィルム状のネガ型感放射線 性樹脂組成物により形成されることを特徴とする請求の範囲第1項~第3項の

15

20

いずれかに記載のバンプ形成方法。

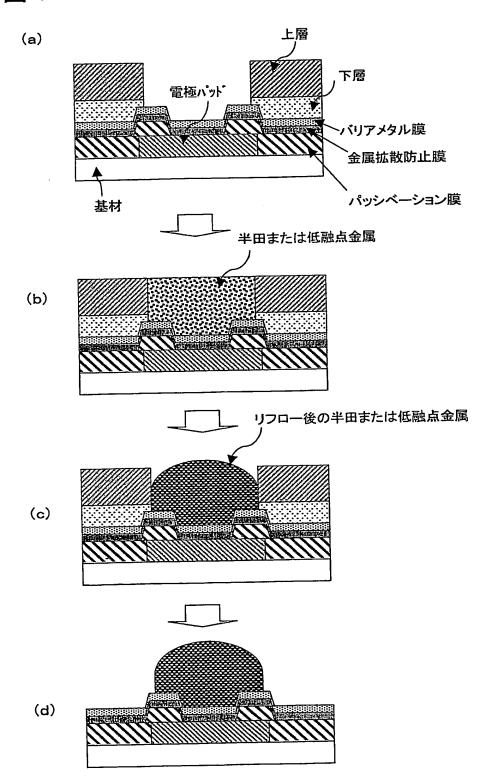
- 6. 前記二層積層膜が、下層および上層の二層構造を有するドライフィルムにより形成されることを特徴とする請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載のバンプ形成方法。
- 7. 前記(d)工程が、多段の浸漬槽を有する剥離設備を用意し、二層積層膜を一槽目で有機溶剤を用いて剥離するとともに剥離片を循環濾過した後、二槽目以降で該積層膜を有機アルカリ成分が含まれる剥離液により剥離することからなる請求の範囲第1項~第6項のいずれかに記載のバンプ形成方法。
- 8. 前記(d)工程が、多段の浸漬槽を有する剥離設備を用意し、二層積層膜を一槽目でジメチルスルホキシドを用いて剥離するとともに剥離片を循環濾過した後、二槽目以降で該積層膜を有機アルカリ成分とジメチルスルホキシドを含有する剥離液により剥離することからなる請求の範囲第1項~第6項のいずれかに記載のバンプ形成方法。
- 9. 前記配線基板が、シリコンウェハーからなる基材と、該基材の表面に設けられた複数の電極パッドとからなることを特徴とする請求の範囲第1項~第8項のいずれかに記載のバンプ形成方法。
 - 10. 前記配線基板が、シリコンウェハーからなる基材と、該基材の表面に設けられた複数の電極パッドと、該電極パッドの側面および側端面上に形成されたパッシベーション膜とからなることを特徴とする請求の範囲第1項~第8項

のいずれかに記載のバンプ形成方法。

- 11. 前記配線基板が、ガラスエポキシ樹脂またはビスマレイミドートリアジン樹脂からなる基材と、複数の電極パッドとからなることを特徴とする請求の 範囲第1項~第8項のいずれかに記載のバンプ形成方法。
- 12. 前記配線基板が、ガラスエポキシ樹脂またはビスマレイミドートリアジン樹脂からなる基材と、該基材の上に設けられた層間樹脂絶縁層および導体回路と、該導体回路の上に設けられた複数の電極パッドとからなることを特徴とする請求の範囲第1項~第8項のいずれかに記載のバンプ形成方法。
 - 13. 前記低融点金属が半田であることを特徴とする請求の範囲第1項~第12項のいずれかに記載のバンプ形成方法。

5

10



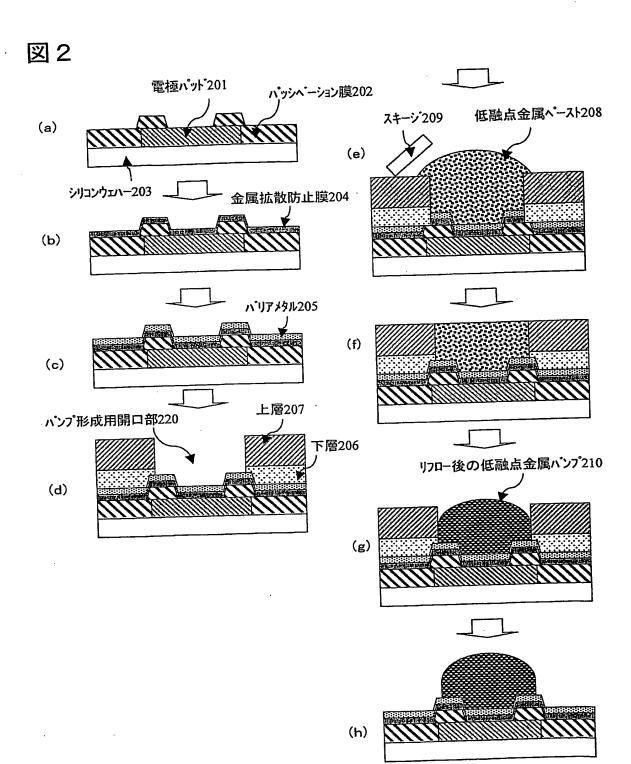


図3

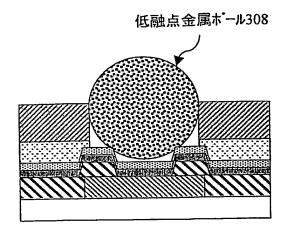
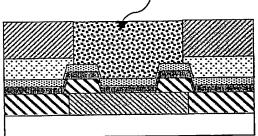
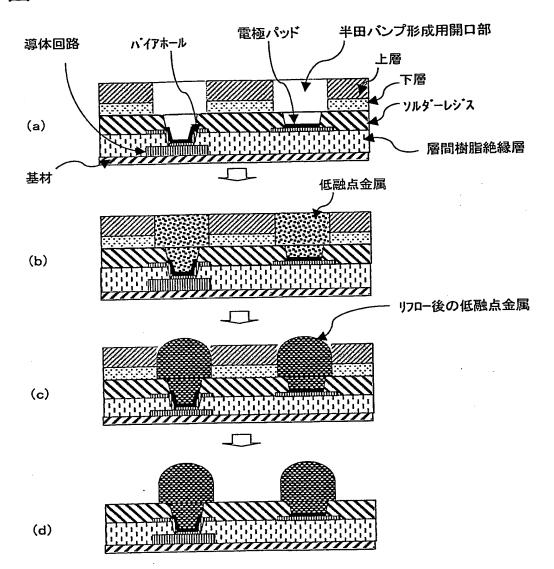
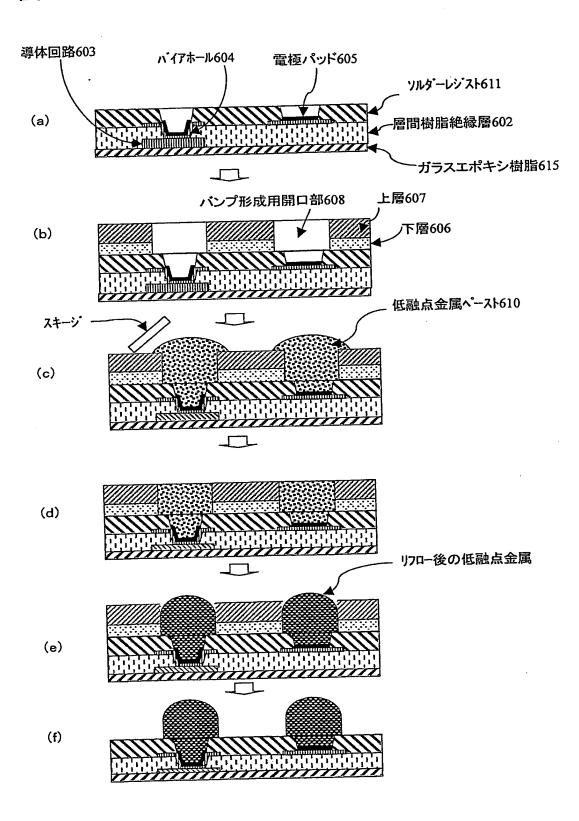


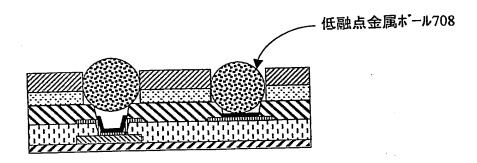
図 4

電解メッキにより形成された低融点金属膜408

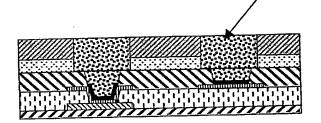








電解メッキにより形成された低融点金属膜808



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H05K3/28, H05K3/34						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SEARCHED						
Int.Cl ⁷ H05K3/28, H05K3/34	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)					
Documentation searched other than minimum documentation to the Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koko Jitsuyo Shinan Toroku Koko	1994-2003 1996-2003				
Electronic data base consulted during the international search (name	e of data base and, where practicable, sear	ch terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category* Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
Y US 6420255 B1 (NEC CORP.),		1-13				
16 June, 2002 (16.06.02), Column 6, line 65 to column 8 & JP 2000-208911 A Par. Nos. [0040] to [0051]; F						
Y JP 5-160557 A (Taiyo Ink Sei 25 June, 1993 (25.06.93), Claim 1; Par. Nos. [0010] to (Family: none)		1-13				
Y JP 8-298369 A (NEC Ibaraki L 12 November, 1996 (12.11.96), Claims 1 to 2 (Family: none)		1-13				
·						
	See notant family annov					
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.						
* Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 October, 2003 (28.10.03)	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of mailing of the international search report 11 November, 2003 (11.11.03)					
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer					
Japanese Patent Office	Telephone No.					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10569

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	JP 2001-189552 A (TDK Corp.), 10 July, 2001 (10.07.01), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0056] to [0059]; Figs. 1 to 19 (Family: none)	1-13
Y	<pre>JP 10-112580 A (Sony Corp.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims 1 to 3 (Family: none)</pre>	4,5
Y	JP 11-15150 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 22 January, 1999 (22.01.99), Claims 1 to 2 (Family: none)	6
Y	JP 2001-11494 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0024] to [0038] (Family: none)	7,8
Y	JP 2002-170827 A (Ibiden Co., Ltd.), 14 June, 2002 (14.06.02), Par. Nos. [0022] to [0030], [0071] to [0087]; Figs. 1 to 3, 10 to 14 & WO 02/27786 A1	9-12
		·
		·

A. 発明の風する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H05K3/28, H05K3/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H05K3/28, H05K3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2003年

日本国登録実用新案公報

1994-2003年

日本国実用新案登録公報

1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

c.	関連す	~ると腎	忍められ	いるこ	大献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 6420255 B1 (NEC CORP.)	1-13
	2002.06.16,第6欄第65行-第8欄第40行,第1 図,第5図 & JP 2000-208911 A,段落【0040】-【00 51】,第1図,第4-5図	
Y	JP 5-160557 A (太陽インキ製造株式会社) 1993.06.25,請求項1,段落【0010】-【003 5】,図1-2 (ファミリーなし)	1-13

区欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 28.10.03 国際調査報告の発送日 11.11.03 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 要便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3390

国際調査報告

•[C(続き).						
4	引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号				
1	Y	JP 8-298369 A (茨城日本電気株式会社) 1996. 11. 12, 請求項1-2 (ファミリーなし)	1-13				
	Y	JP 2001-189552 A (ティーディーケイ株式会社) 2001.07.10,請求項1-8,段落【0056】-【00 59】,図1-19 (ファミリーなし)	1-13				
	Y	JP 10-112580 A (ソニー株式会社) 1998. 04. 28,請求項1-3 (ファミリーなし)	4, 5				
	Y	JP 11-15150 A (凸版印刷株式会社) 1999. 01. 22, 請求項1-2 (ファミリーなし)	6				
	Y	JP 2001-11494 A (昭和電工株式会社) 2001.01.16,請求項1-6,段落【0024】-【00 38】 (ファミリーなし)	7, 8				
	Y	JP 2002-170827 A (イビデン株式会社) 2002. 06. 14, 段落【0022】-【0030】, 【0071】-【0087】, 図1-3, 10-14 & WO 02/27786 A1	9-12				